This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.



日 庁 国

PATENT **OFFICE**

碁類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2001年 6月18日

出 願 Application Number:

特願2001-183776

[ST.10/C]:

[JP2001-183776]

出 Applicant(s):

富士通株式会社

2002年 1月11日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



特2001-183776

【書類名】

特許願

【整理番号】

0140008

【提出日】

平成13年 6月18日

【あて先】

特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】

H01L 27/13

【発明の名称】

絶縁樹脂組成物及びそれから形成した絶縁層を含む多層

回路基板

【請求項の数】

9

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通

株式会社内

【氏名】

クーレイ ナワラゲ フローレンス

【特許出願人】

【識別番号】

000005223

【氏名又は名称】

富士通株式会社

【代理人】

【識別番号】

100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】

石田 敬

【電話番号】

03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】

100086276

【弁理士】

【氏名又は名称】

吉田 維夫

【選任した代理人】

【識別番号】

100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一



【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】

100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

特願2001- 5369

【出願日】

平成13年 1月12日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9905449

【プルーフの要否】

要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 絶縁樹脂組成物及びそれから形成した絶縁層を含む多層回路基板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種のエポキシ樹脂、及び当該エポキシ樹脂と反応性である少なくとも1種のシアネートエステルを、金属触媒系とともに含み、当該エポキシ樹脂のエポキシ官能基と当該シアネートエステルのシアネート基との比が1:0.8から1:1.4までであることを特徴とする絶縁樹脂組成物。

【請求項2】 前記エポキシ樹脂が、いずれも分子中に2以上のエポキシ基を有する芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、又はそれらの混合物を含む、請求項1記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項3】 前記芳香族エポキシ樹脂が2以上のベンゼン環を含む、請求項2記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項4】 前記金属触媒系が、Cu(II)、Co(II)、Zn(II)もしくはMn(II)のアセチルアセトナート、又はそれらの混合物であり、そして当該組成物中の固形分100万部当たりの活性金属イオン含有量が100~500部となる量で使用される、請求項1から3までのいずれか一つに記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項5】 側鎖中にエポキシ基を有するポリイミド樹脂と、分子中に2 個以上のシアネート基を有するシアネートエステルと、金属触媒系とを含むこと を特徴とする絶縁樹脂組成物。

【請求項6】 多層回路基板の絶縁層の形成に用いられ、又は多層回路基板を構成するコア基板とそれとは別個に形成した多層配線構造体との接着に用いられる、請求項5記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項7】 前記ポリイミド樹脂の数平均分子量が5,000~1,000,000である、請求項5又は6記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項8】 前記金属触媒系が、Cu(II)、Co(II)、Zn(II) I)もしくはMn(II)のアセチルアセトナート、又はそれらの混合物であり、そして当該組成物中の固形分100万部当たりの活性金属イオン含有量が10



0~500部となる量で使用される、請求項5から7までのいずれか一つに記載 の絶縁樹脂組成物。

【請求項9】 コア基板と、その上に所定数ずつ交互に積み重ねて形成した 絶縁層と配線層とを含む多層構造の回路基板であって、絶縁層のうちの少なくと も一つが請求項1から8までのいずれか一つに記載の絶縁樹脂組成物から形成さ れていることを特徴とする多層回路基板。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、絶縁樹脂組成物に関し、より具体的にはエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂と反応性のシアネートエステルを含む絶縁樹脂組成物、並びに高分子側鎖中にエポキシ基を有するポリイミド及びこれと反応性のシアネートエステルを含む絶縁樹脂組成物に関する。本発明の組成物から得られる硬化樹脂は誘電率が低く、そのためこの組成物は、MCM-L/D(Multi-Chip Module-Laminate/Deposite)基板やシングルチップパッケージ基板等の多層回路基板における絶縁層の形成用に特に好適である。

[0002]

【従来の技術】

電子部品を電子機器にコンパクトに組み込むためには、一般にプリント基板が用いられている。プリント基板を作製する普通の方法は、絶縁層となる樹脂層と配線層となる飼等の金属層を一緒にホットプレスし、次いで金属層を電子回路パターンに従いエッチングするものである。この方法は、費用面で有効であるが、高密度の回路基板を作製するのに適合させることができない。一方、ハイブリッドIC用途向けに、古くからビルドアップ多層配線基板が用いられており、これはセラミック基板上にパターン化した導体と絶縁体の厚膜ペーストを交互に印刷して積み重ね、それらを一緒に焼成して作られる。

[0003]

近年、電子機器の小型化、高性能化及び低価格化などの要求の増大に伴い、高 密度の配線基板が大変重要になってきた。プリント基板について言えば、電子回



路の微細化、多層化、及び電子部品の髙密度実装化が急速に進むに従って、薄膜 多層のビルドアッププリント基板の検討が活発化してきた。ビルドアッププリント基板では、絶縁層とパターン化した銅の配線層とを交互に積み重ね、絶縁層に 形成したビアホールを介しその上層と下層の配線層を相互に接続している。

[0004]

ビルドアッププリント基板を製造する一般的な方法を、図1を参照して説明すると次のとおりである。まず、コア基板1 (これは、一般にガラス繊維等の補強用フィラーを含む樹脂製であり、両面に微細パターンで形成した銅の配線層7、両面の配線層7を接続するための、絶縁樹脂4を充填されたスルーホール5、そして基板自体の内部に形成された配線層8を含む)の両面に、感光性の樹脂材料を塗布し、続いて露光及び現像を行ってビアホールを備えた絶縁層2を形成する。次に、こうして形成した絶縁層2の上に無電解めっきとこれに続く電解めっきにより銅を析出させて薄膜を作り、これをパターン化して銅の配線層3を形成する。その後、必要に応じ、上記の絶縁層2の形成から配線層3の形成までの工程を繰り返して、多層回路基板10を製造する。この多層回路基板10は更に、外部回路との接続用に一番上の配線層に接して形成されたはんだバンプ21と、保護層としても働くソルダレジスト層22を備えている。

[0005]

このような多層回路基板の絶縁層を形成するための感光性樹脂としては、希薄アルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物が用いられている。アルカリ現像型感光性樹脂組成物の一例としては、エポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸を反応させ、更に多塩基酸無水物を付加させた反応生成物をベースポリマーとする感光性組成物(特公昭56-40329号公報及び特公昭57-45785号公報)、及びノボラック型エポキシ樹脂を用いた耐熱性、耐薬品性の優れたアルカリ現像型感光性組成物(特開昭61-243869号公報)などが挙げられる。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

高密度のビルドアッププリント基板を得るためには、ビルドアップ絶縁層に微 小なビアホールを作らなくてはならない。微小ビアホールは一般にレーザーを用



いる方法で作られるので、絶縁層を構成する絶縁材料はレーザーによる加工を受けられることが必要であり、言い換えれば絶縁材料はガラス繊維補強材のような物質を含むべきでない。また、絶縁材料は、微小割れのないビルドアッププリント基板を得るのに十分な延性を持つべきである。従って、コア基板とは違って、ビルドアップ絶縁層用の材料を選定するのには多大な注意を払わなくてはならない。

[0007]

プリント基板における絶縁材料としては、主として低価格であることと加工処理が容易であることから、アミン、酸無水物又はフェノール硬化剤で硬化させたエポキシ樹脂が広く使用されている。ところが、エポキシ絶縁材料は、200℃を超える温度、殊に250℃を超える高温領域で熱的に不安定であること、誘電率が高く誘電損失が大きいこと(これは硬化物中に自由な一〇日基や一N日基が残存することによる)、そして燃焼性が高いことなどから、高密度プリント基板において将来的に有望な材料であるとは考えにくい。燃焼性の問題を改善するために、現在のところ臭素(Br)を多量に添加したエポキシ材料が広く採用されているが、その結果として微細パターンのプリント基板においてはBrが移動(マイグレーション)する問題が生じている。

[0008]

シアネートエステルで硬化させたエポキシ樹脂には一〇日基や一NH基がないことが報告されており(Electronic Materials hand book, Volume 1 Packaging (1989), p606)、それゆえそれらはアミン、酸無水物又はフェノール硬化剤で硬化させたその他のエポキシ樹脂に比べ良好な熱的特性及び電気的特性を示すものと考えられる。とは言え、これらの樹脂は非常にもろく、そしてまた熱的特性と電気的特性はエポキシ/シアネートエステル比、硬化条件、硬化触媒に大きく左右される。エポキシ/シアネートエステル系についていくつかの限られた研究が報告されてはいるが、高密度のプリント基板について適当な材料は報告されていない。

[0009]

一方、上記の問題の解消のためには、ポリイミド樹脂を用いるのが有効である



ことが知られている。ポリイミドは、硬化温度が非常に高い(>350~400 ℃)ため高耐熱性コア基板を使用する必要がある。シリコン基板や窒化アルミニウム基板に代表される高耐熱性基板は高価であるから、ビルドアッププリント基板の絶縁層材料としてポリイミドを用いる場合、現状では高耐熱性且つ低価格のコア基板を利用することができないという欠点がある。一方で、高温硬化を必要としない可溶性ポリイミドを絶縁材料に用いることも考えられるが、この場合に絶縁層となる硬化膜は溶剤におかされやすいため、複数の絶縁層を形成するのに可溶性ポリイミドを溶剤に溶解した溶液を塗布しなくてはならない多層基板に使用するのは困難である。また、低温硬化が可能な、両端に熱硬化性反応基を有するイミドオリゴマーが数多く報告されているが、それらは分子量が低く、基板上での膜形成能が十分でないという問題がある。

[0010]

本発明の目的は、良好な熱的特性と電気的特性、殊に絶縁特性を備え、そしてまた機械的特性や耐湿性にも優れた硬化皮膜を形成することができる、特にMC M-L/D基板やシングルチップパッケージ基板等の多層回路基板における中間絶縁層の形成用に好適な絶縁樹脂組成物を提供することである。本発明のもう一つの目的は、このような絶縁樹脂組成物から形成した中間絶縁層を含む回路基板を提供することである。

[0011]

【課題を解決するための手段】

第1の側面において、本発明の絶縁樹脂組成物は、少なくとも1種のエポキシ 樹脂、及び当該エポキシ樹脂と反応性である少なくとも1種のシアネートエステ ルを、金属触媒系とともに含み、当該エポキシ樹脂のエポキシ官能基と当該シア ネートエステルのシアネート基との比が1:0.8から1:1.4までであるこ とを特徴とする組成物である。

[0012]

第2の側面において、本発明の絶縁樹脂組成物は、側鎖中にエポキシ基を有するポリイミド樹脂と、分子中に2個以上のシアネート基を有するシアネートエステルと、金属触媒系とを含むことを特徴とする組成物である。



[0013]

本発明の多層回路基板は、コア基板と、その上に所定数ずつ交互に積み重ねて 形成した絶縁層と配線層とを含む多層構造の回路基板であって、絶縁層のうちの 少なくとも一つが本発明の絶縁樹脂組成物から形成されているものである。

[0014]

【発明の実施の形態】

本発明の第1の側面の絶縁樹脂組成物は、ベース樹脂としての少なくとも1種のエポキシ樹脂と、このエポキシ樹脂と反応することができ当該エポキシ樹脂を硬化させるための硬化剤として働く少なくとも1種のシアネートエステルとを含み、且つ、この硬化反応を促進する金属触媒系を含む、熱硬化性の組成物である

[0015]

ベース樹脂としてのエポキシ樹脂は、分子中に2以上のエポキシ基を有し、シアネートエステル硬化剤との硬化反応により製膜することができる多官能性エポキシ化合物である。本発明の組成物で好適に使用することができるエポキシ樹脂の代表例は、芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、あるいはそれらの混合物である。好ましくは、芳香族エポキシ樹脂は2以上のベンゼン環を有し且つ2以上のエポキシ基を有する。好適な芳香族エポキシ樹脂の例としては、テトラブロモビスフェノールAエポキシ樹脂(例えば大日本インキ化学工業社製エピクロン153)、ビスフェノールFエポキシ樹脂を挙げることができる。好適な脂環式エポキシ樹脂の例には、アラルダイトCY179(チバガイギー社)、EHPE-3150(ダイセル化学社)、エポライトGT-300及びGT-400(ダイセル化学社)等が含まれる。

[0016]

硬化剤としてのシアネートエステルは、分子中に2以上のシアネート基を有し、使用するエポキシ樹脂と反応してそれを硬化させることができるものであれば、どのようなものでもよい。そのようなシアネートエステル化合物として、本発明において殊に好ましいものには、ロンザ社より入手可能なプライムセット(Primeset)PT-15、PT-30、PT-60S、CT-90及びBA

-230Sなどが含まれる。

[0017]

本発明の第1の側面の組成物において、エポキシ樹脂は硬化物に靱性と柔軟性をもたらすのに寄与し、その一方、シアネートエステルは硬化物に低誘電率と高い耐湿性をもたらすのに寄与する。特に多層回路基板における絶縁層の形成に有効であるためには、エポキシ樹脂のエポキシ官能基とシアネートエステルのシアネート基との比が1:0.8から1:1.4までであることが好ましく、1:0.8から1:1までであることがより好ましい。過剰のエポキシ官能基は硬化物の誘電率を上昇させそして吸水量を増大させる傾向がある一方、過剰のシアネート基は硬化物の柔軟性を低下させやすい。エポキシ官能基とシアネート基の比がおよそ1:1の場合に、機械的特性、柔軟性、誘電率、耐湿性を含めて、諸特性が最良の硬化物が得られた。

[0018]

本発明の第1の側面の組成物におけるエポキシ樹脂とシアネートエステルとの硬化反応は、金属触媒系により促進することができる。好ましい金属触媒系には、Cu(II)、Co(II)、Zn(II)及びMn(II)のアセチルアセトナートが含まれる。これらの触媒系を使用する場合、その使用量は、組成物中の固形分100万部当たりの活性金属イオン含有量が100~500部(100~500部(100~500中)、好ましくは100~200部(100~200中)となるような量であるのが好ましい。上記の触媒系を上記の範囲の量で使用すれば、本発明の第1の側面の組成物は180~200℃の温度において1~3時間で熱硬化させることができる。場合によっては、複数種の触媒系を使用してもよい。【0019】

本発明の第2の側面による絶縁樹脂組成物は、ベース樹脂として側鎖中にエポキシ基を有するポリイミド樹脂、このポリイミド樹脂を硬化させるための硬化剤として分子中に2個以上のシアネート基を有するシアネートエステルを含み、且つ、ポリイミド側鎖のエポキシ基とシアネートエステルのシアネート基との硬化反応を促進する金属触媒系を含む、低温(150~250°C)で硬化可能な組成物である。

[0020]

側鎖中にエポキシ基を有するポリイミドは、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物(それらのうちの少なくとも一方、通常は少なくともジアミンの方が、ヒドロキシル基を有する)を非プロトン系極性溶媒中で重合させてポリアミド酸中間体を作り、この中間体をポリイミド化して合成される、側鎖中にヒドロキシル基を持つポリイミドをエポキシ化して得られる溶剤可溶性の高分子である。

[0021]

このようなポリイミドの合成に使用するジアミンとしては、4,4'-ジアミノ-4"-ヒドロキシトリフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-4"-ヒドロキシトリフェニルアミン、2,4-ジアミノフェノールジヒドロクロライドなどが好適である。

[0022]

また、テトラカルボン酸二無水物の例としては、3,3',4,4'ーベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'ービフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'ージフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'ージフェニルへキサフルオロプロパンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'ージフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、及びそれらの混合物などを挙げることができる。

[0023]

非プロトン系極性溶媒は、生成する中間体のポリアミド酸を溶解するものであればどのようなものでも構わない。例として、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N,Nージメチルホルムアミド、N,Nージメチルアセトアミド、Nーメチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、γーブチロラクトンなどの有機溶剤が挙げられる。

[0024]

ジアミンとテトラカルボン酸二無水物からポリアミド酸中間体を生成するため の重合反応温度は、-10℃~150℃の範囲から選択でき、好ましくは0℃~ 50℃である。得られた中間体はポリイミド化の前に精製するのが好ましい。中 間体の精製は、例えば、反応液をメタノール等の溶剤に注いで中間体を沈殿させ、沈殿物を別の溶剤(Nーメチルピロリドン(NMP)等)に溶解させてその溶液を再びメタノール等の溶媒に注ぎ再沈殿させることにより行うことができる。

[0025]

ポリアミド酸中間体をポリイミド化するためには、加熱脱水による閉環反応あるいは触媒を用いた化学的閉環反応のいずれも用いることができる。加熱脱水反応温度は50~300℃の範囲から選択でき、120~150℃が最も好ましい。化学的閉環反応の触媒としては、酢酸無水物とトリフルオロ酢酸無水物が最も有効であるが、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)、チオニルクロライド、三塩化リン、ピリジンなども使用できる。

[0026]

閉環反応により得られたポリイミドは、エポキシ化の前に精製するのが好ましい。この精製は、中間体の精製と同様に、例えば、反応液をメタノール等の溶剤に注いで沈殿を生じさせ、沈殿物を別の溶剤(Nーメチルピロリドン(NMP)等)に溶解させてその溶液を再びメタノール等の溶媒に注ぎ再沈殿させることにより行うことができる。

[0027]

こうして得られた側鎖中にヒドロキシル基を有するポリイミドを、次に変性してエポキシ化する。このエポキシ化は、側鎖中にヒドロキシル基を有するポリイミドとエピクロロヒドリンを触媒とともに加熱(一般には80~120℃で、好ましくは90~100℃で)して行うことができる。触媒としては、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド(BTMA)などを用いることができる。こうして得られた変性ポリイミドは、側鎖中にエポキシ基を有し、場合により更に線状主鎖の両端にエポキシ基があっても差し支えない。本発明の第2の側面による組成物においては、エポキシ化したポリイミドは5,000~1,000,000数平均分子量(Mn)を有することが好ましい。数平均分子量が5,000未満のエポキシ化したポリイミドを含有する組成物では塗布基板上に所望の厚さの膜を形成するのが困難であり、1,000,000を超える数平均分子量のポリイミドを使用する場合には基板への塗布性に支障が生じやすくなる。エポキシ

化したポリイミドのより好ましい数平均分子量は、10,000~1,000,000の範囲内である。

[0028]

本発明では、側鎖中にエポキシ基を有するポリイミドを、分子中に2個以上のシアネート基を有するシアネートエステル硬化剤と反応させて、熱的特性、電気的特性、機械的特性、そして耐湿性に優れた絶縁膜を形成することができる。分子中に2個以上のシアネート基を有するここでのシアネートエステル硬化剤としては、本発明の第1の側面の組成物の硬化に用いる硬化剤と同じものを使用することができる。特に好ましいものの例として、ロンザ社より入手可能なプライムセット(Primeset)PT-15、PT-30、PT-60、及びCT-90を挙げることができ、それらの混合物を使用することも可能である。

[0029]

本発明の第2の組成物中のエポキシ変性ポリイミドのエポキシ官能基とシアネートエステルのシアネート基との比が1:0.8から1:1.4までであることが好ましく、1:0.8から1:1.0までであることがより好ましい。過剰のエポキシ官能基は硬化物の誘電率を上昇させる一方、過剰のシアネート基は硬化物の柔軟性を低下させやすい。

[0030]

本発明の第2の側面による組成物におけるポリイミドのエポキシ基と硬化剤のシアネート基との硬化反応は、金属触媒系により促進することができる。金属触媒系としては、やはり本発明の第1の側面の組成物における触媒系と同様の、Cu(II)、Co(II)、Zn(II)又はMn(II)のアセチルアセトナートが好ましい。これらの触媒系を使用する場合、その好ましい使用量は、組成物中の全固形分100万部当たりの活性金属イオン含有量が100~500部(100~500ppm)、より好ましくは100~200部(100~200ppm)となるような量である。上記の触媒系を上記の範囲の量で使用すれば、本発明の第2の側面の組成物は180~250℃の温度において1~3時間で熱硬化させることができる。場合によっては、複数種の触媒系を使用してもよい。

[0031]

本発明の第1の側面による組成物にも第2の側面による組成物にも、必要に応じてチキソトロープ剤やレベリング剤などの非重合性の添加剤を添加して、硬化に先立つ組成物の製膜性を向上させることができる。チキソトロープ剤の代表例はコロイドシリカであり、これは通常、絶縁樹脂組成物の全固形分の3~10質量%の量で使用される。レベリング剤の代表例はポリアクリレートであり、これは通常、絶縁樹脂組成物の全固形分の0.25~1質量%の量で使用される。このほかの添加剤を使用することも可能である。

[0032]

一般に、本発明の組成物はワニスとして処理回路基板(コア基板、あるいは絶縁層と配線層の組み合わせが一組以上既に形成されているコア基板)に塗布される。このようなワニスは、本発明の組成物を適当な有機溶媒に溶解して調製される。本発明の第1の側面の組成物にとって好ましい溶媒の例には、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンが含まれる。このほかに、ジメチルアセトアミド、nーメチルピロリドン、キシレン、メチルエチルケトン、又はモノエチルエーテルグリコールなどを使用することもできる。本発明の第2の側面の組成物のための溶剤としては、プロピレングリコールモノエーテル類、アセテート類、シクロヘキサン、ジオキサン、テトラヒドロキシフラン、N, Nージメチルホルムアミド、N, Nージメチルアセトアミド、Nーメチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、γーブチロラクトンなどの有機溶剤が好ましい。いずれの場合にも、溶媒は単独で使用してもよく、あるいは2種以上を組み合わせて使用してもよい。溶媒の使用量は、好ましくはワニスの30~40質量%の範囲内である。

[0033]

ワニスは、微細配線パターンを形成した回路基板上へ、スクリーン印刷、カーテンコート、ロールコート又はスピンコートなどの方法により、所望の膜厚(例えば40μm)の絶縁層が得られるように塗布し、成膜させる。続いて、この膜に残存する溶媒の除去のために100~120℃で10~20分間乾燥させる。次に、乾燥皮膜を、本発明の第1の側面の組成物を使用する場合は150~20

○℃、好ましくは180~200℃の温度で、1~3時間、好ましくは1~2時間加熱し、組成物を硬化させて絶縁層を形成する。本発明の第2の側面の組成物の場合は、180~250℃、好ましくは200~250℃の温度で、1~3時間、好ましくは1~2時間加熱して、絶縁層を形成する。次いで、形成した絶縁層の下層の配線と後に形成する上層配線とを接続する箇所に、レーザーを利用する方法、例えばCO₂レーザー、エキシマレーザー又はYAGレーザー等を利用する方法により、ビアホールをあける。

[0034]

その後、ビアホールをあけた絶縁層の上に銅の薄膜を形成する。この処理においては、まず、絶縁層を備えた回路基板をKMnO₄水溶液等のアルカリ性溶液に浸漬して、後に形成する銅薄膜を絶縁層表面に固定して密着強度を向上させる微小な穴を絶縁層表面に形成する(粗化処理)。次いで、無電解めっきとそれに続く電解めっきにより絶縁層表面に銅薄膜を析出させる。

そして最後に、湿式エッチング法により銅薄膜をパターニングして配線層を形成する。

[0035]

絶縁層の形成、ビアホールの形成、銅薄膜の形成とパターニングを含めた上述の処理工程を必要な回数繰り返すことにより、多層ビルドアップ回路基板が得られる。この多層ビルドアップ回路基板は、先に参照した図1に示されたものと同様の構造を有する。同図を再び参照してより具体的に説明すれば、本発明による多層回路基板10は、コア基板1(これは一般にガラス繊維等の補強用フィラーを含む樹脂製であり、両面に微細パターンで形成した銅の配線層7、両面の配線層を接続するための、絶縁樹脂4を充填されたスルーホール5、そして基板自体の内部に形成された配線層8を含む)の両面に形成した、所定数の配線層3と、各配線層3の下に位置し、上下の配線層を接続するためのビアホール6を有する絶縁層2とを含む。場合によっては、コア基板のそれぞれの側に存在する複数の絶縁層2のうちの一部を本発明の組成物以外の材料から形成することも可能である。また、図1に示した多層回路基板10は更に、外部回路との接続用に一番上の配線層に接して形成されたはんだバンプ21と、保護層としても働くソルダレ

ジスト層22を備えている。

[0036]

本発明の第2の側面による組成物、すなわち側鎖中にエポキシ基を有するポリイミドをベース樹脂とする組成物は、接着性を示すことが注目される。この特性を利用することにより、本発明の第2の側面による組成物を使ってコア基板からは独立して別個に形成した多層配線構造体(所定数の絶縁層と配線層から構成される積層構造体)を、コア基板に接着することが可能になる。接着剤として用いられた組成物は、接着後は絶縁材料として働いて、多層配線構造の絶縁層の一翼を担うことができる。この場合において、別個に形成した多層配線構造中の絶縁層は、本発明のいずれかの組成物から形成するのが好ましく、また別個に形成した多層配線構造体を接着するコア基板は、多層配線構造体の一部を既に備えていてもよく、それを全く備えていなくてもよい。こうしてこの組成物を接着剤として利用することにより、多層回路基板の製造技術の幅が広がることになる。この組成物を接着剤として利用して製造した多層回路基板の構造は、先に図1を参照して説明したものと本質的に同様である。

[0037]

【実施例】

次に、実施例により本発明を更に説明するが、これらの例は本発明を例示する ものであり、限定しようとするものではない。

[0038]

[実施例1]

テトラブロモビスフェノールAエポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製エピクロン153)65質量部、脂環式エポキシ樹脂(チバガイギー社製アラルダイトCY179)25質量部、ビスフェノールAポリオールエポキシ樹脂(新日本理化社製BEO-60E)10質量部、シアネートエステル(ロンザ(Lonza)社製PT-30)87質量部、コロイドシリカ6質量部、ポリアクリレート0.25質量部、及び銅(II)アセチルアセトナート0.01質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート20質量部とシクロヘキサノン30質量部の混合溶媒に溶解又は分散させ、塗布用のワニスを調製した。ドクタ

ーブレードを使って、このワニスを銅基板上に塗布して膜厚100μmの皮膜を 形成した。次に、空気炉中において皮膜を120℃で20分間プリベークし、そ して200℃で2時間硬化させて絶縁層を形成した。次いで、絶縁層に機械式と レーザー式の孔あけ法によりビアホールをあけた。

[0039]

続いて、絶縁層表面に銅の薄膜を次のように形成した。まず、絶縁層を設けた 銅基板を、コンディショナー(シプレー社製)に60℃で10分間、プロモータ ー(シプレー社製)に70℃で10分間、そしてニュートラライザー(シプレー 社製)に60℃で10分間、順次浸漬して前処理を施した。次に、前処理した絶 縁層の上に、無電解めっきとこれに続く電解めっきにより膜厚25 μ mの銅薄膜 を形成した。この銅薄膜と下層の絶縁層との剥離強さを測定して、9.8N/ c m(1000g f / c m)の値を得た。

[0040]

また、上記のワニスをアルミニウム基材上に塗布し、次いで上記と同様の条件で硬化させそして硬化皮膜をはがして、無支持の絶縁フィルム(厚さ 40μ m)を調製した。これらのフィルムを、引張強さ、破断点伸び、誘電率、吸水量を含めた物理的特性の測定、示差走査熱量計(DSC)分析、熱機械的分析(TMA)にかけた。得られた結果を要約して表1に示す。

[0041]

[0042]

〔実施例2〕

テトラブロモビスフェノールAエポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製エピ

クロン153)65質量部、脂環式エポキシ樹脂(チバガイギー社製アラルダイトCY179)25質量部、ビスフェノールAポリオールエポキシ樹脂(新日本理化社製BEO-60E)10質量部、シアネートエステル(ロンザ社製PT-30)87質量部、コロイドシリカ6質量部、ポリアクリレート0.25質量部、及び銅(II)アセチルアセトナート0.01質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート20質量部とシクロヘキサノン30質量部の混合溶媒に溶解又は分散させ、塗布用のワニスを調製した。このワニスを、ドクターブレードを使用し銅基板上に塗布して膜厚100μmの皮膜を形成した。次に、空気炉中において皮膜を120℃で20分間プリベークし、そして180℃で2時間硬化させて絶縁層を形成した。以下、実施例1で説明したとおりの実験を行った。得られた結果を要約して表1に示す。

[0043]

〔実施例3〕

テトラブロモビスフェノールAエポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製エピクロン153)65質量部、脂環式エポキシ樹脂(チバガイギー社製アラルダイトCY179)25質量部、ビスフェノールAポリオールエポキシ樹脂(新日本理化社製BEO-60E)10質量部、シアネートエステル(ロンザ社製PT-30)108.5質量部、コロイドシリカ6質量部、ポリアクリレート0.25質量部、及び銅(II)アセチルアセトナート0.01質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート25質量部とシクロヘキサノン30質量部の混合溶媒に溶解又は分散させ、塗布用のワニスを調製した。このワニスを、ドクターブレードを使用し銅基板上に塗布して膜厚100μmの皮膜を形成した。次に、空気炉中において皮膜を120℃で20分間プリベークし、そして200℃で2時間硬化させて絶縁層を形成した。以下、実施例1で説明したとおりの実験を行った。得られた結果を要約して表1に示す。

[0044]

〔実施例4〕

テトラブロモビスフェノールAエポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製エピクロン153)65質量部、脂環式エポキシ樹脂(チバガイギー社製アラルダイ

トCY179)25質量部、ビスフェノールAポリオールエポキシ樹脂(新日本理化社製BEO-60E)10質量部、シアネートエステル(ロンザ社製PT-30)108.5質量部、コロイドシリカ6質量部、ポリアクリレート0.25質量部、及び銅(II)アセチルアセトナート0.01質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート25質量部とシクロヘキサノン30質量部の混合溶媒に溶解又は分散させ、塗布用のワニスを調製した。このワニスを、ドクターブレードを使用し銅基板上に塗布して膜厚100μmの皮膜を形成した。次に、空気炉中において皮膜を120℃で20分間プリベークし、そして180℃で1時間硬化させて絶縁層を形成した。以下、実施例1で説明したとおりの実験を行った。得られた結果を要約して表1に示す。

[0045]

[実施例5]

テトラブロモビスフェノールAエポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製エピクロン153)65質量部、脂環式エポキシ樹脂(チバガイギー社製アラルダイトCY179)25質量部、ビスフェノールAポリオールエポキシ樹脂(新日本理化社製BEO-60E)10質量部、シアネートエステル(ロンザ社製PT-30)130.5質量部、コロイドシリカ6質量部、ポリアクリレート0.25質量部、及び銅(II)アセチルアセトナート0.01質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30質量部とシクロヘキサノン30質量部の混合溶媒に溶解又は分散させ、塗布用のワニスを調製した。このワニスを、ドクターブレードを使用し銅基板上に塗布して膜厚100μmの皮膜を形成した。次に、空気炉中において皮膜を120℃で20分間プリベークし、そして200℃で2時間硬化させて絶縁層を形成した。以下、実施例1で説明したとおりの実験を行った。得られた結果を要約して表1に示す。

[0046]

〔実施例6〕

テトラブロモビスフェノールAエポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製エピクロン153)65質量部、脂環式エポキシ樹脂(チバガイギー社製アラルダイトCY179)25質量部、ビスフェノールAポリオールエポキシ樹脂(新日本

理化社製BEO-60E) 10質量部、シアネートエステル(ロンザ社製PT-30) 130.5質量部、コロイドシリカ6質量部、ポリアクリレート0.25質量部、及び銅(II)アセチルアセトナート0.01質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30質量部とシクロヘキサノン30質量部の混合溶媒に溶解又は分散させ、塗布用のワニスを調製した。このワニスを、ドクターブレードを使用し銅基板上に塗布して膜厚100μmの皮膜を形成した。次に、空気炉中において皮膜を120℃で20分間プリベークし、そして180℃で2時間硬化させて絶縁層を形成した。以下、実施例1で説明したとおりの実験を行った。得られた結果を要約して表1に示す。

[0047]

【表1】

英	エポキシ: シアネート比	優化条件 (°C/min)	引張強さ (MPa)	カ り (%)	TGA (°C)	1g (%)	E (1 MHz)	紫房设理 (10- ⁶)
実施例1	1:0.8	200/120	70	3.5	225	142	4.1	50/180
実施例2	1:0.8	180/120	55	4.5	230	140	3.7	48/185
実施例3	1:1	200/120	95	8	265	160	2.9	27/65/-
実施例4	1:1	180/120	80	9	250	150	3.5	29/64/185
実施例5	1:1.2	200/120	<50	2.5	240	165	3.5	1
実施例6	1:1.2	180/120	<45	2.5	240	168	3.1	ı

多っ

[0048]

表1中、TGAは熱重量分析の結果であり、試料の重量の減少開始の温度を示している。Tgはガラス転移温度である。熱膨張率はTg未満の温度でのものと

Tg以上でのものを示しており、例3の試料ではTg未満の異なる温度範囲において異なる値が測定され、Tg以上では測定できなかったこと、また例4の試料ではTg未満の異なる温度範囲において異なる値が測定されたことを示している

[0049]

〔実施例7〕

乾燥窒素中で4, 4'ージアミノー4"ーヒドロキシトリフェニルメタン29. 0g(100mmol)をNーメチルピロリドン(NMP)300mlに溶かし、均一溶液にした後、25℃で撹件しながら3, 3', 4, 4'ービフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物(3, 3', 4, 4'ーオキシジフタル酸無水物)31.0g(100mmol)を加え25℃で3時間反応させた。続いて、反応溶液をメタノール中に注ぎ、沈殿した生成物をろ過し、得られた粉末状の生成物をNMPに溶解させてメタノール中に注ぐことで再沈殿させた。この一連の処理を2回行って精製してから、生成物を乾燥(50℃で12時間)してポリアミド酸中間体を得た。

[0050]

このポリアミド酸中間体をキシレン200m1に分散して90分間加熱還流させ、ポリイミドの閉環反応を行った。続いて、反応溶液をメタノール中に注ぎ、沈殿したポリマー生成物をろ過し、NMP及びメタノールを使用して上記と同様の精製操作を2回行ってから乾燥(50℃で12時間)してポリイミド樹脂(ヒドロキシポリイミド)を得た。

[0051]

次に、得られたヒドロキシポリイミド58g(100mmo1)をエピクロロヒドリン1000gに分散させ、加熱(90~100℃)・撹拌しながら塩化ベンジルトリメチルアンモニウム(BTMA)3.7g(20mmo1)を加えて1時間熱還流させた。その後、残ったエピクロロヒドリンを蒸留により除去し、固形分をテトラヒドロフラン(THF)に溶かし、この溶液に水を加えて沈殿させて、エポキシ化したポリイミドを得た。

[0052]

得られたエポキシ化したポリイミド32g、シアネートエステル(ロンザ社製PT30)7g、及びCu(II)アセチルアセトナート3mgを、40mlの1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンに溶かし、塗布用ワニスを調製した。ドクターブレードを使い、このワニスを銅基板上に塗布して膜厚50μmの膜にした。次に、基板を空気炉中に入れて120℃で20分間プリベーク後、ポリイミドを200℃で2時間硬化させて絶縁層を成膜した。

[0053]

この絶縁層をアルカリ過マンガン酸水溶液で粗化(70℃/1分)した後、全面に無電解Ni-Bめっき膜を形成(設計膜厚0.1 μ m;センシタイザ(奥野社製)に30℃で3分間、アクチベイター(奥野社製)に30℃で1分間そしてNi無電解めっき液(奥野社製)トップニコロンに90℃で1分間順次浸清することによる)した後、電気めっき(設計膜厚0.5 μ m)を全面に形成した。レジストのパターニング用に、ポジ型液状フォトレジスト(AZ-PLP30:へキストインダストリー製)を用い、スピンコート法で銅めっき膜上へ塗膜を形成した。これを、精密露光装置(PLA-501A:キャノン製)を用いて、露光量約200mJ/cm²(波長635nm換算)で露光した。レジスト現像後、レジストのない領域だけ電気Cuめっき膜(設計膜厚25 μ m)をレジストパターンに従い形成した。その後、レジストを剥離して、過酸化水素と硫酸の混合液でシードの無電解Niめっき膜とCu電気めっき膜をエッチングして配線を成形した。この配線層の剥離強さは10.8N/cm(1100gf/cm)であった。

[0054]

また、上記のワニスをアルミニウム板上に塗布し、硬化後に剥離して20μm 厚さのフィルムを作製し、このフィルムの熱分解開始温度、ガラス転移温度(Tg)、引張強さと伸び、誘電率、吸水率を測定した。熱分解開始温度は熱重量分析(TGA)での試料の重量減少開始温度として測定し、ガラス転移温度は熱機械分析(TMA)により測定した。得られた結果を要約して表2に示す。

[0055]

更に、上記のワニスを銅の微細配線パターン (30/30μmのライン・アン

特2001-183776

ド・スペースパターン)を備えたBT基板上に塗布し硬化することで、配線上に 絶縁層(30μ m)を形成した。この絶縁層を、120C、85%相対湿度、172 k Pa(1.7atm)、24 V、96 時間の条件でUSPCBT試験にかけた。試験後の配線間抵抗は 1×10^7 のオーダーを維持していた。

[0056]

[実施例8]

乾燥窒素中で2,4ージアミノフェノールジヒドロクロライド19.6g(100mmol)を300mlのNMPに溶かし、均一溶液にした後、25℃で撹件しながら3,3',4,4'ージフェニルへキサフルオロプロパンテトラカルボン酸二無水物(3,3',4,4'ー(ヘキサフルオロイソプロピリジン)ジフタル酸無水物)31.0g(100mmol)を加えその温度のまま3時間反応させた。次に、反応溶液をメタノール中に注ぎ、沈殿した生成物をろ過した。得られた粉末状生成物をNMPに溶解させてメタノール中に注ぐことで再沈殿させる精製操作を2回行ってから、生成物を乾燥(50℃で12時間)してポリアミド酸中間体を得た。

[0057]

このポリアミド酸中間体をキシレン200m1に分散して90分間加熱還流させ、ポリイミドの閉環反応を行った。続いて、反応溶液をメタノール中に注ぎ、沈殿したポリマー生成物をろ過し、NMP及びメタノールを使用して上記と同様の精製操作を2回行ってから乾燥(50℃で12蒔間)してヒドロキシポリイミドを得た。

[0058]

次に、得られたヒドロキシポリイミド58g(100mmo1)をエピクロロヒドリン1000gに分散させ、加熱(110~120℃)・撹拌しながら塩化ベンジルトリメチルアンモニウム(BTMA)3.7g(20mmo1)を加えて1時間熱還流させた。その後、残ったエピクロロヒドリンを蒸留により除去し、固形分をTHFに溶かし、この溶液に水を加え沈殿させて、エポキシ化したポリイミドを得た。

[0059]

特2001-183776

得られたエポキシ化ポリイミド32g、シアネートエステル(ロンザ社製PT 30) 7g、及びCu(II) アセチルアセトナート3mgを、40mlの1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンに溶かし、塗布用ワニスを調製した。ドク ターブレードを使って、このワニスを銅基板上に塗布して膜厚100μmの膜に した。次に、基板を空気炉に入れて120℃で20分間プリベーク後、ポリイミ ドを200℃で2時間硬化させて絶縁層を成膜した。

[0060]

以下、実施例7で説明したとおりの実験を行い、表2に要約して示した結果が 得られた。

[0061]

【表2】

表 2

特性	実施例 7	実施例8
重量減少開始温度	290°C	300°C
Tg (℃)	(250℃まで)なし	なし(250℃まで)
USPCBT	合格	合格
比誘電率(1MHz)	2. 97	3. 06
吸水率(%)	0. 8	0. 4
破断強度(MPa)	80	- 100
引張伸び(%)	>5	>6.0
剥離強さ(N/cm)	10. 8	10. 2

[0062]

本発明は、以上説明したとおりであるが、その特徴を種々の態様ととも付記す れば、次のとおりである。

(付記1) 少なくとも1種のエポキシ樹脂、及び当該エポキシ樹脂と反応性で ある少なくとも1種のシアネートエステルを、金属触媒系とともに含み、当該エ

2 2

ポキシ樹脂のエポキシ官能基と当該シアネートエステルのシアネート基との比が 1:0.8から1:1.4までであることを特徴とする絶縁樹脂組成物。

(付記2)前記エポキシ樹脂が、いずれも分子中に2以上のエポキシ基を有する芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、又はそれらの混合物を含む、付記1記載の絶縁樹脂組成物。

(付記3)前記芳香族エポキシ樹脂が2以上のベンゼン環を含む、付記2記載の絶縁樹脂組成物。

(付記4)前記シアネートエステルが分子中に2以上のシアネート基を有する、付記1から3までのいずれか一つに記載の絶縁樹脂組成物。

(付記5)前記エポキシ樹脂のエポキシ官能基と前記シアネートエステルのシアネート基との比が1:0.8から1:1までである、付記1から4までのいずれか一つに記載の絶縁樹脂組成物。

(付記6)前記金属触媒系が、Cu(II)、Co(II)、Zn(II)もしくはMn(II)のアセチルアセトナート、又はそれらの混合物であり、そして当該組成物中の固形分100万部当たりの活性金属イオン含有量が100~500部(100~500ppm)となる量で使用される、付記1から5までのいずれか一つに記載の絶縁樹脂組成物。

(付記7) $150\sim200$ Cにおいて $1\sim2$ 時間で熱硬化可能である、付記1 から6 までのいずれか一つに記載の絶縁樹脂組成物。

(付記8) コロイドシリカのチキソトロープ剤を更に含む、付記1から7までのいずれか一つに記載の絶縁樹脂組成物。

(付記9)側鎖中にエポキシ基を有するポリイミド樹脂と、分子中に2個以上のシアネート基を有するシアネートエステルと、金属触媒系とを含むことを特徴とする絶縁樹脂組成物。

(付記10)多層回路基板の絶縁層の形成に用いられ、又は多層回路基板を構成するコア基板とそれとは別個に形成した多層配線構造体との接着に用いられる、付記9記載の絶縁樹脂組成物。

(付記11) 前記ポリイミド樹脂の数平均分子量が5,000~1,000,000である、付記9又は10記載の絶縁樹脂組成物。

(付記12)前記金属触媒系が、Cu(II)、Co(II)、Zn(II) もしくはMn(II)のアセチルアセトナート、又はそれらの混合物であり、そして当該組成物中の固形分100万部当たりの活性金属イオン含有量が100~500部(100~500ppm)となる量で使用される、付記9から11までのいずれか一つに記載の絶縁樹脂組成物。

(付記13)前記ポリイミド樹脂が、少なくとも一方が分子中にヒドロキシル基を有するジアミンとテトラカルボン酸二無水物との反応により得られるポリアミド酸中間体の閉環反応から生成した側鎖中にヒドロキシル基を有するポリイミドをエポキシ化して得られたものである、請求項9から12までのいずれか一つに記載の絶縁樹脂組成物。

(付記14) 180~250℃において1~2時間で硬化可能である、付記9 から13までのいずれか一つに記載の絶縁樹脂組成物。

(付記15) コロイドシリカチキソトロープ剤を更に含む、付記9から14ま でのいずれか一つに記載の絶縁樹脂組成物。

(付記16) コア基板と、その上に所定数ずつ交互に積み重ねて形成した絶縁層と配線層とを含む多層構造の回路基板であって、絶縁層のうちの少なくとも一つが付記1から15までのいずれか一つに記載の絶縁樹脂組成物から形成されていることを特徴とする多層回路基板。

[0063]

【発明の効果】

このように、本発明によれば、良好な熱的特性と絶縁特性を備え、且つ柔軟性にも耐湿性にも優れた硬化皮膜を形成でき、特にMCM-L/D基板やシングルチップパッケージ基板等の多層回路基板における中間絶縁層の形成用に好適な絶縁樹脂組成物の利用が可能となる。更に、従来のエポキシ材料に比べ、絶縁性、機械的特性に優れ、その上低温硬化可能な多層回路基板用絶縁樹脂組成物の利用が可能になる。また、そのような優れた特性を備えた中間絶縁層を含む回路基板の利用が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



多層回路基板を説明する図である。

【符号の説明】

- 1…コア基板
- 2…絶縁層
- 3、7…配線層
- 10…多層回路基板

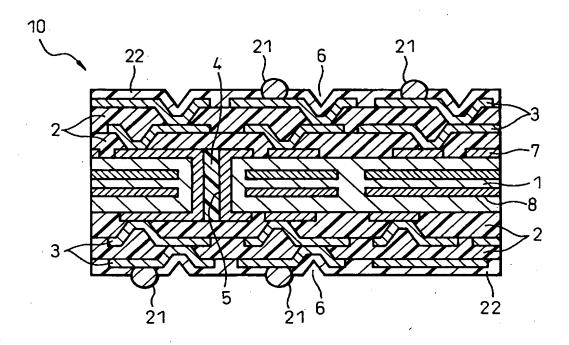


【書類名】

図面

【図1】

図 1



- 1 …コア基板 2 …絶縁層 3 , 7 …配線層 10…多層回路基板



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 高配線密度の多層回路基板における絶縁層を形成するのに好適な絶縁 樹脂組成物を提供し、併せてこの組成物から形成した中間絶縁層を含む多層回路 基板を提供する。

【解決手段】 少なくとも1種のエポキシ樹脂、及びこれと反応性である少なくとも1種のシアネートエステルを、金属触媒系とともに含み、当該エポキシ樹脂のエポキシ官能基と当該シアネートエステルのシアネート基との比が1:0.8 から1:1.4までである組成物、あるいは、側鎖中にエポキシ基を有するポリイミド樹脂と、分子中に2個以上のシアネート基を有するシアネートエステルと、金属触媒系とを含む組成物とする。本発明による多層回路基板10は、コア基板1と、その上に所定数ずつ交互に積み重ねて形成した絶縁層2と配線層3を含み、絶縁層2のうちの少なくとも一つが本発明の絶縁樹脂組成物から形成されている。

【選択図】 図1



出願人履歷情報

識別番号

[000005223]

1. 変更年月日

1996年 3月26日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

氏 名

富士通株式会社